

## 明 細 書

### Co-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、鑄造時の偏析や残留応力の少ない、均一微細な圧延組織を有するCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットに関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、Co-Cr-Pt-B系合金は、ハードディスクの磁性膜を形成するためのスパッタリングターゲットとして使用されている。

スパッタリング法によって膜を形成するには、通常正の電極と負の電極とからなるターゲットとを対向させ、不活性ガス雰囲気下でこれらの基板とターゲットの間に高電圧を印加して電場を発生させて行われる。

上記高電圧の印加により、電離した電子と不活性ガスが衝突してプラズマが形成され、このプラズマ中の陽イオンがターゲット(負の電極)表面に衝突してターゲットの構成原子が叩き出され、この飛び出した原子が対向する基板表面に付着して膜が形成されるという原理を用いたものである。

このようなスパッタリング法には高周波スパッタリング(RF)法、マグネトロンスパッタリング法、DC(直流)スパッタリング法などがあり、ターゲット材料や膜形成の条件に応じて適宜使用されている。

- [0003] 一般に、スパッタリングターゲットを製造する場合には、均一微細な組織を有し、内部にポア等の欠陥がないことが要求される。ターゲットの組織が不均一で欠陥が多い場合には、スパッタリング成膜にこの欠陥等が反映され、均一な膜が形成されず、性能に劣る膜となるからである。また、スパッタ膜を形成する際にパーティクルの発生が多くなるという問題も発生する。

さらに、スパッタリングにより形成される薄膜媒体の保磁力の値とバラツキは、使用するターゲットに起因して変るという問題がある。

このため、ターゲット材料を溶解鑄造した後、圧延加工等を行って、均一かつ緻密な加工組織にしようとするが行われている(例えば、特許文献1参照)。

[0004] しかし、Co-Cr-Pt-B系合金の鑄造品は、凝固時の冷却速度の不均一性に起因する偏析や残留応力があるという問題があった。偏析や残留応力は、スパッタ成膜の不均一性や欠陥を発生させるので、極力除去することが必要である。

鑄造条件の厳密な制御により、このような偏析や残留応力を抑制することも可能であるが、いったん発生した偏析や残留応力は、その後に除去することが必要である。

特許文献1:特開2002-69625号公報

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、鑄造時の偏析や残留応力の少ない、均一微細な圧延組織を有するCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットに関し、該ターゲットを安定して、かつ低コストで製造できるようにするとともに、パーティクルの発生を防止又は抑制し、成膜の製品歩留りを上げることを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、Co-Cr-Pt-B系合金を圧延し、微細かつ均一な圧延組織を得、これによって品質の良好な膜を形成でき、かつ製造歩留りを著しく向上できるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づき、1)鑄造時の初晶をベースとしたCoリッチ相からなる島状の圧延組織を備えていることを特徴とするCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット、2)島状の圧延組織が平均寸法 $200\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする1記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットを提供する。

[0007] 本発明は、また3)初晶をベースとしたCoリッチ相からなる島状の組織間に、凝固時の共晶組織をベースとしたCoリッチ相とBリッチ相の島状組織を備えていることを特徴とする1又は2記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット、4)Coリッチ相内の結晶の平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする1-3のいずれかに記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット、5)熱間圧延組織を備えていることを特徴とする1-4のいずれかに記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット、6)熱間圧延率が15-40%であることを特徴とする5記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットを提供する。

## 発明の効果

- [0008] 本発明は、Co-Cr-Pt-B系合金の鑄造インゴットを、適度な圧延を実施することにより、スパッタリングターゲット内部の偏析及び内部応力を減少させ、微細かつ均一な圧延組織を得、これによって品質の良好な膜を形成でき、かつ製造歩留りを著しく向上できるという優れた効果を有する。

また、この圧延により均一微細な組織を有し、内部欠陥が減少することから、スパッタ膜を形成する際にパーティクルの発生も著しく減少するという効果がある。

## 図面の簡単な説明

- [0009] [図1]圧延を実施していない鑄造ままのインゴットから製作した比較例1のターゲットの顕微鏡写真である。

[図2]圧延率約30%の熱間圧延を施した実施例4のターゲットの顕微鏡写真である。

[図3]圧延率約70%の熱間圧延を施した比較例2のターゲットの顕微鏡写真である。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本件発明のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットの主な材料として、Cr:1〜40at%、Pt:1〜30at%、B:10〜25at%、残部CoからなるCo-Cr-Pt-B合金、Cr:1〜40at%、Pt:1〜30at%、B:9〜25at%、Cu:1〜10at%、B+Cu:10〜26at%、残部CoからなるCo-Cr-Pt-B-Cu合金、Cr:1〜40at%、Pt:1〜30at%、B:1〜25at%、Ta:1〜10at%、B+Ta:3〜26at%、残部CoからなるCo-Cr-Pt-B-Ta合金等挙げることができる。

これらの材料は、ハードディスクの磁性膜を形成するためのスパッタリングターゲットとして有用である。

- [0011] 本発明のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットは、鑄造時の初晶をベースとしたCoリッチ相からなるデンドライト組織を備えている。鑄造組織は、デンドライトの枝の直径が100  $\mu$ m以下の均一微細な鑄造組織を備えていることが望ましい。また、鑄造に際しては、モールド内での湯の暴れを防止し、介在物又は気泡等の巻き込みを少なくすることが望ましい。

圧延組織は、圧延により鑄造時のデンドライト組織は破壊され、やや圧延方向に延びた島状の組織となり、平均粒径200  $\mu$ m以下となる。この島状組織のCoリッチ相に

隣接してBリッチ相が存在する。すなわち、鑄造時の初晶をベースとしたCoリッチ相からなる島状の組織間に、凝固時の共晶組織をベースとしたCoリッチ相とBリッチ相の島状組織を備えるが、この島状組織も圧延により同様に、やや圧延方向に伸びた相に形成される。

[0012] Co-Cr-Pt-B系合金は硬く脆い材料なので熱間圧延と熱処理を繰返して所定の圧延を行う。熱間圧延率は15〜40%とするのが望ましい。

熱間圧延率15%未満では、鑄造組織であるデンドライト組織が破壊されず、偏析及び残留応力が十分に除去できない。

また、熱間圧延率が40%を超えると、熱間での圧延と熱処理の繰返しにより、初晶のCoリッチ相と共晶部に微細に分散していたCoリッチ相が結合していく形で粗大化し、かつ圧延による変形に起因した組織となっていく。また、これと並行して、凝固時の共晶領域に微細に分散していたBリッチ相も近隣と結合していく形で粗大化する。

[0013] 本来、Coリッチ相とBリッチ相でのスパッタ率の差が、均一な成膜に悪影響を及ぼすので、このような粗大化は避けなければならない。Coリッチ相とBリッチ相を微細な組織に維持すること、すなわちCoリッチ相とBリッチ相の大きさは、鑄造時が最も微細であるが、前記の通り、凝固時の冷却速度起因の偏析や残留応力を除去する必要があり、各相の粗大化が大きく進まない範囲の条件で行うことが重要である。このことから、熱間圧延率は40%以下とする必要がある。

[0014] Coリッチ相内の結晶の平均結晶粒径が50  $\mu$ m以下であることが望ましい。微細組織は、パーティクルの発生を抑制し、成膜の製品歩留りを上げ、均一なスパッタ膜の形成に有効である。

さらに、10%以下の圧延又は鍛造等の冷間加工を行うことが可能である。これによってさらにターゲット材の磁気特性を制御することができる。

本発明のターゲットは、最大透磁率( $\mu$  max)が20以下のスパッタリングターゲットが得られる。

## 実施例

[0015] 以下、実施例および比較例に基づいて説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例によって何ら制限されるものではない。すなわち、本発明は特許請求

の範囲によってのみ制限されるものであり、本発明に含まれる実施例以外の種々の変形を包含するものである。

[0016] (実施例1-5及び比較例1-2)

Cr:15at%、Pt:13at%、B:10at%、残部CoからなるCo-Cr-Pt-B合金原料を高周波(真空)溶解した。これを融点+100° Cの温度で銅製定盤上にコバルトで組んだモールドを使用して鑄造し、200×300×30tのインゴットを得た。

これを、表1に示す条件の加熱処理及び熱間圧延を実施した。比較例1は焼鈍のみで、熱間圧延を実施していないものである。それぞれのターゲットを用いた媒体の保磁力、保磁力の面内バラツキ、Coリッチ相からなる島状の圧延組織の平均寸法を同様に、表1に示す。また、圧延組織の顕微鏡写真の代表例を図1-3に示す。

[0017] [表1]

	圧延率 (%)	加熱処理又は 焼鈍 (° C)	保磁力 (H c) Oe	保磁力の面 内バラツキ	島状組織 (μm)	組織 写真
比較 例 1	0	1 1 0 0	3 3 0 0	1 5 0	鑄造デンド ライト組織	図 1
実施 例 1	1 7	1 1 0 0	3 2 9 3	6 3	5 0 ~ 1 0 0	—
実施 例 2	2 0	1 1 0 0	3 2 8 7	6 5	5 0 ~ 1 0 0	—
実施 例 3	2 5	1 1 0 0	3 2 9 0	6 8	5 0 ~ 1 0 0	—
実施 例 4	3 0	1 1 0 0	3 2 8 5	6 2	5 0 ~ 1 0 0	図 2
実施 例 5	3 5	1 1 0 0	3 2 8 2	5 8	5 0 ~ 1 0 0	—
比較 例 2	7 0	1 1 0 0	3 1 3 0	5 5	3 0 0 ~ 5 0 0	図 3

島状組織の寸法：Coリッチ相からなる島状の圧延組織の寸法

保磁力の面内バラツキ：Max-Min (最大と最小の差) (Hc) Oe

[0018] 表1に示すように、鑄造ままの、比較例1はデンドライト組織であり、比較的微細な鑄造組織を有している(図1参照)。しかし、媒体の保磁力の面内バラツキが $\pm 150\text{Oe}$ と大きく、スパッタリング時に均一成膜に影響を与える偏析及び残留応力に起因しているものと考えられる。

これに対し、実施例1-5は、Coリッチ相からなる島状の圧延組織の寸法が $200\mu\text{m}$ 以下の微細な圧延組織を有し(図2参照)、偏析及び残留応力を減少させた結果、媒体の保磁力 $H_c$ の面内バラツキが $100\text{Oe}$ 以下となり、良好なターゲットが得られる。

[0019] 一方、表1の比較例2に示す通り、圧延が本発明の範囲を越えると、Coリッチ相からなる島状の圧延組織の寸法が $300\sim 500\mu\text{m}$ となり粗大化した。これは熱間での圧延と熱処理の繰返しにより、初晶のCoリッチ相と共晶部に微細に分散していたCoリッチ相が結合していく形で粗大化し、かつ圧延による変形に起因した組織となったものであり、また、これと並行して、凝固時の共晶領域に微細に分散していたBリッチ相も近隣と結合していく形で粗大化した。これは、熱間圧延率が40%を超えると、粗大化が著しくなる。したがって、媒体の $H_c$ の値が減少しているものと考えられる。

[0020] Coリッチ相とBリッチ相でのスパッタ率の差は、均一な成膜に悪影響を及ぼすので、このような粗大化は好ましくない。したがって、熱間圧延率を40%以下とする必要がある。

熱間圧延をわずかでも実施すると、偏析及び残留応力がそれなりに減少する効果はある。しかし、偏析及び残留応力が減少し、さらに保磁力 $H_c$ の面内バラツキが $100\text{Oe}$ 以下という効果が際立って出現するのは、熱間圧延率が15%なので、熱間圧延率を15%~40%とするのが望ましい。

スパッタリングにより形成される媒体の保磁力の値とバラツキは、使用するターゲットに大きく影響を受け変化し、偏析や残留応力が少なく、均一微細な圧延組織を有するCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲットであることが極めて重要ある典型的な事例と言える。

#### 産業上の利用可能性

[0021] 本発明は、Co-Cr-Pt-B系合金の鑄造インゴットを、適度な圧延を実施することにより、スパッタリングターゲット内部の偏析及び内部応力を減少させ、微細かつ均一な

圧延組織を得、これによって品質の良好な膜を形成でき、かつ製造歩留りを著しく向上できるという優れた効果を有する。

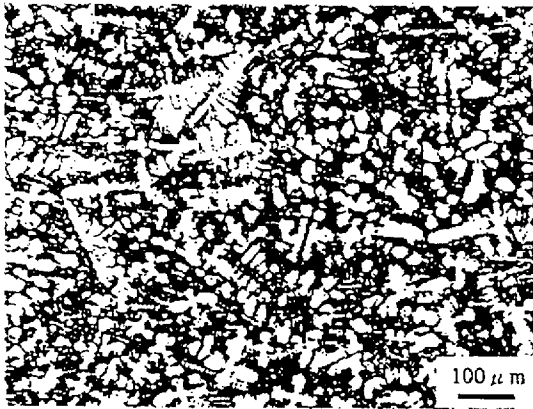
また、このように均一微細な圧延組織を有し、内部欠陥が減少することから、スパッタ膜を形成する際にパーティクルの発生も著しく減少するという効果がある。電子部品薄膜形成用ターゲットとして優れた特性を有するCo-Cr-Pt-B系合金薄膜を得ることが可能であり、特にハードディスクの磁性膜に好適である。

## 請求の範囲

- [1] 鑄造時の初晶をベースとしたCoリッチ相からなる島状の圧延組織を備えていることを特徴とするCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット。
- [2] 島状の圧延組織が平均寸法200  $\mu$  m以下であることを特徴とする請求項1記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット。
- [3] 初晶をベースとしたCoリッチ相からなる島状の組織間に、凝固時の共晶組織をベースとしたCoリッチ相とBリッチ相の島状組織を備えていることを特徴とする請求項1又は2記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット。
- [4] Coリッチ相内の結晶の平均結晶粒径が50  $\mu$  m以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット。
- [5] 熱間圧延組織を備えていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット。
- [6] 熱間圧延率が15～40%であることを特徴とする請求項5記載のCo-Cr-Pt-B系合金スパッタリングターゲット。

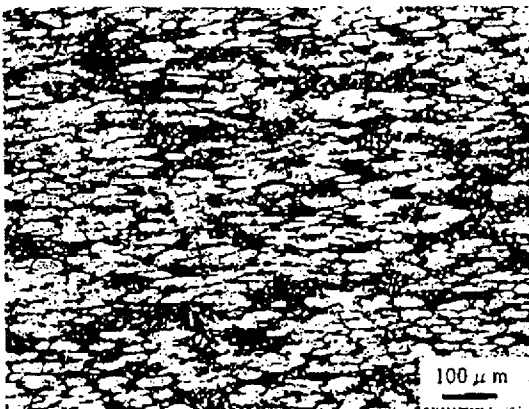


[図1]



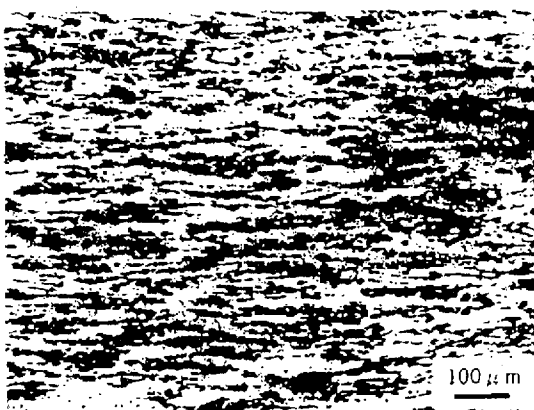
総圧延率: 0%

[図2]



総圧延率: 約30%

[図3]



総圧延率: 約70%

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002221

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C23C14/34, C22C19/07, H01H10/16, 41/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C23C14/34, C22C19/07, H01H10/16, 41/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-69623 A (Hitachi Metals, Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims 1 to 2; Par. Nos. [0026] to [0030] (Family: none)	1-6
X	JP 2001-26860 A (Hitachi Metals, Ltd.), 30 January, 2001 (30.01.01), Par. Nos. [0016] to [0026]; Fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2002-69625 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Full text (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April, 2005 (27.04.05)

Date of mailing of the international search report

24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.